

UNORIENTED MULTILAYER POLYESTER SHEET FOR DRAWING AND ITS MOLDING

Patent number: JP11091054
Publication date: 1999-04-06
Inventor: KIMURA HISASHI; KANBE NORIO
Applicant: MITSUBISHI CHEM CORP
Classification:
- international: B32B27/36; C08L67/02; C08L67/02; C08L83/04
- european:
Application number: JP19970258452 19970924
Priority number(s): JP19970258452 19970924

[View INPADOC patent family](#)

[Report a data error here](#)

Abstract of JP11091054

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyester sheet having improved slipperiness without impairing transparency and impact resistance of a drawn molding and its molding. **SOLUTION:** The unoriented multilayer polyester sheet for drawing comprises a core layer made of polyester, and skin layers each containing 0.01 to 5 wt.% of spherical silicone resin having a mean particle size of 1 to 7 μm and obtained by bonding at least one type of a basic structure represented by -(SiO_{(2-x)/2}R_x)- (where R is 1-4C alkyl group, and x is integer of 1 to 3), and 95 to 99.99 wt.% of polyester and laminated on both surfaces of the core layer.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

特開平11-91054

(43)公開日 平成11年(1999)4月6日

(51) Int.Cl.⁶
 B 32 B 27/36
 C 08 L 67/02
 // (C 08 L 67/02
 83:04)

識別記号

F I
 B 32 B 27/36
 C 08 L 67/02

(21)出願番号 特願平9-258452
 (22)出願日 平成9年(1997)9月24日

審査請求 未請求 請求項の数 6 O.L. (全 7 頁)

(71)出願人 000003968
 三菱化学株式会社
 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
 (72)発明者 木村 寿
 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株
 式会社四日市事業所内
 (72)発明者 神戸 紀郎
 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株
 式会社四日市事業所内
 (74)代理人 弁理士 長谷川 曜司

(54)【発明の名称】 絞り成型用未配向多層ポリエステルシート及びその

成型品

(57)【要約】

【課題】 その絞り成型品の透明性及び耐衝撃性が損な
 われることなしに滑り性が改良されるポリエステルシ
 ト並びにその成型品の提供。

【解決手段】 一般式(1)で示される基本構造の中の
 少なくとも一種が三次元網状に結合してなる平均粒子径
 $1 \sim 7 \mu\text{m}$ の球状シリコーン樹脂0.01~5重量%と
 ポリエステル95~99.99重量%とからなるスキン
 層が、ポリエステルからなるコア層の両面に積層された
 層構成を有することを特徴とする絞り成型用未配向多層
 ポリエステルシート。

【化1】 - (SiO_(2-x/2)R_x) - (1)
 (式中、Rは炭素数1~4のアルキル基を表わし、xは
 1~3の整数を表わす)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)で示される基本構造の中の少なくとも一種が三次元網状に結合してなる平均粒子径1~7μmの球状シリコーン樹脂0.01~う重量%とポリエステル95~99.99重量%とからなるスキン層が、ポリエステルからなるコア層の両面に積層された層構成を有することを特徴とする絞り成型用未配向多層ポリエステルシート。

【化1】

-(SiO_(2-x/2)R_x)- (1)

(式中、Rは炭素数1~4のアルキル基を表わし、xは1~3の整数を表わす)

【請求項2】 シート全体の厚みに対するスキン層の合計の厚み比率が5~40%であることを特徴とする請求項1に記載の絞り成型用未配向多層ポリエステルシート。

【請求項3】 ポリエステルの主たる繰り返し単位がエチレンテレフタレートであることを特徴とする請求項1又は2に記載の絞り成型用未配向多層ポリエステルシート。

【請求項4】 ポリエステルの極限粘度が0.60dL/g以上であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の絞り成型用未配向多層ポリエステルシート。

【請求項5】 シートヘーズが10%以下であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の絞り成型用未配向多層ポリエステルシート。

【請求項6】 請求項1に記載の絞り成型用未配向多層ポリエステルシートを絞り率0.6~2.0で絞り成型してなることを特徴とする成型品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、絞り成型用未配向多層ポリエステルシート及びその成型品に関する。詳しくは、特定の層構成を有し、スキン層に特定のシリコーン樹脂が配合されてなるポリエステルシート及びその成型品に関する。本発明のシートからなる絞り成型品は、透明性及び耐衝撃性が損なわれることなく、滑り性が改良され、食品包装用カップ、工業用プリスター等の汎用絞りないし深絞り用に好適である。

【0002】

【従来の技術】ポリエチレンテレフタレート(以下、PETといふことがある)等に代表されるポリエステルは、機械的強度、化学的安定性、衛生性、リサイクル性、透明性、保香性、ガスバリア性、成型性等に優れているため、各種のシート、容器として幅広く用いられている。特に最近では、廃棄物処理問題や環境保護の点から、従来、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリプロピレン等が多用されてきたプリスター・パック、絞り容器等の用途への展開が顕著である。このようなポリエステル

は、押出機でシートを押し出し、次いで真空成型機等で絞り成型するのが一般的である。容器を絞り成型する場合、シートを真空成型機等で成型後、複数個の成型品を重ね合わせて保存し、包装、輸送等に供するのが一般的である。このとき、特に深絞り容器の場合、重ね合わせた成型品同士の滑り性が悪く、容器を個々に分けられなくなる(スタッキングする)ことがある。容器がスタッキングすると、内容物の充填ライン等でトラブルの原因となり、問題である。

【0003】このようなスタッキングを防止するための一般的処方としては、シートの表面にシリコーンオイルを塗布する方法が良く知られている。シリコーンオイルを塗布することで、多くの場合、滑り性(耐スタッキング性)は改良されるが、成型品の形状や絞り率によっては改良が不十分の場合がある。また、特に印刷やヒートシールを行う用途においては、シリコーン塗布が原因で印刷性やヒートシール強度が低下する場合があり、好ましくなかった。このような問題を解決するため、シートの表層部に小粒径の無機粒子を分散させる方法(特開昭63-72730号公報、特開平5-239324号公報)や、比較的大粒径の易滑剤粒子をポリエステルに分散させる方法(特開平5-17598号公報、特開平7-224176号公報)が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、小粒径の粒子を用いた場合は、十分な滑り性を得るには粒子の添加量を多くする必要があり、シートの透明性が損なわれるという問題があった。また、比較的大粒径の粒子を用いた場合は、シートの透明性はある程度確保されるものの、シートの絞り成型時等に粒子の周辺にボイドが発生し、得られる容器の耐衝撃性(落下強度)が著しく低下するという問題があった。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らはこのような問題点を解決するために鋭意検討した結果、特定の球状シリコーン樹脂を特定の層構成を有するポリエステルシートのスキン層に配合することにより、透明性、耐衝撃性を損なうことなしに十分な滑り性を得られることを見い出し、本発明を完成するに至った。

【0006】即ち、本発明の要旨は、一般式(1)で示される基本構造の中の少なくとも一種が三次元網状に結合してなる平均粒子径1~7μmの球状シリコーン樹脂0.01~5重量%とポリエステル95~99.99重量%とからなるスキン層が、ポリエステルからなるコア層の両面に積層された層構成を有することを特徴とする絞り成型用未配向多層ポリエステルシート。

【0007】

【化2】

-(SiO_(2-x/2)R_x)- (1)

【0008】(式中、Rは炭素数1~4のアルキル基を

表わし、 x は1～3の整数を表わす)及びその成型品にある。以下、本発明を詳細に説明する。

【0009】

【発明の実施の形態】

(1) 絞り成型用未配向ポリエステルシート

(層構成) 本発明の絞り成型用未配向多層ポリエステルシートは、コア層の両面にスキン層を積層してなる。各層の厚さは任意に設定してよいが、通常、シート全体の厚さは0.15～2.0mm、好ましくは0.3～1.2mm、より好ましくは0.4～1.0mmとし、シート全体の厚さに対するスキン層の合計の厚さは5～40%、好ましくは8～35%、より好ましくは10～30%とする。全体の厚さがこの範囲にある場合には、本発明のシートが成型性に優れ、且つ、本発明のシートからなる成型品の耐衝撃性が優れるため、一層好ましい。また、シート全体の厚さに対するスキン層の合計の厚さが5～40%である場合には、本発明のシートが透明性に優れ、且つ、本発明のシートからなる成型品の透明性、滑り性、耐衝撃性が優れるため、一層好ましい。また、両スキン層の厚みは同程度であるのが、シートの生産性、滑り性の点で好ましい。

【0010】(スキン層) 本発明の絞り成型用未配向多層ポリエステルシートのスキン層は、球状シリコーン樹脂0.01～5重量%、好ましくは0.05～1重量%、さらに好ましくは0.07～0.5重量%とポリエステル95～99.99重量%、好ましくは99～99.95重量%、さらに好ましくは99.5～99.93重量%とを有する。球状シリコーン樹脂の含有量が0.01重量%未満の場合は、得られる成型品の滑り性が十分でなく好ましくない。また、球状シリコーン樹脂の含有量が5重量%を超える場合は、得られる成型品の透明性が十分でなく好ましくない。なお、スキン層は、必要に応じて、蛍光剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、耐ブロッキング剤、難燃化剤、着色剤等の添加剤を含有することができる。

【0011】(コア層) 本発明の絞り成型用未配向多層ポリエステルシートのコア層は、ポリエステルからなるが、ポリエステルに少量の他の樹脂をブレンドして使用することもできる。他の樹脂としては、例えばアクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂等が挙げられる。また、本発明のポリエステルシートのリサイクル品を用いることもできる。但し、コア層の全樹脂分中におけるポリエステルの含有量は、通常、97重量%以上、好ましくは98重量%以上、更に好ましくは98.5重量%以上であることが望ましい。なお、コア層は、スキン層と同様、前記のような添加剤を含有することができる。

【0012】(ポリエステル) 本発明の絞り成型用未配向多層ポリエステルシートに用いる原料ポリエステルは、実質的にジカルボン酸とジオールとからなり、全ジカルボン酸に対するテレフタル酸の比率が80モル%以

上、好ましくは90モル%以上、さらに好ましくは95モル%以上であり、全ジオールに対するエチレングリコールの比率が50モル%以上、好ましくは60モル%以上、さらに好ましくは65モル%以上であるポリエステル樹脂を用いることが望ましい。ここで、用いられる共重合成分としては、例えば、ジカルボン酸としてはイソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、P-オキシエトキシ安息香酸等が、ジオール成分としてはジエチレングリコール、1,4及び1,3-シクロヘキサンジメタノール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,2-ネオペンチルグリコール、ビスフェノールA等が挙げられる。ポリエステル樹脂の組成が上記の範囲である場合、安価である点、シート化及び成型が容易である点、及び成型品の透明性、耐衝撃性、耐薬品性、保香性等の物性が優れている点等で好ましい。

【0013】本発明のシートは、本発明の効果を阻害しない範囲であれば、三官能以上の多官能成分が少量共重合されていてもよい。三官能以上の多官能成分としては、従来一般にPETに用いられる公知の化合物が用いられていてよいが、例えば、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸等の多価カルボキシル成分、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等の多価ヒドロキシ成分、ビスフェノールAジグリシジルエーテルやビスフェノールSジグリシジルエーテルのような芳香族ジヒドロキシ化合物のグリシジルエーテル成分等を挙げることができる。これら三官能以上の多官能成分は、必須成分として用いられている必要はないが、使用されている場合には、実質的にゲル化が進行しない範囲、具体的には、得られるシートを構成する全モノマー単位成分に対して、通常1.0モル%以下、好ましくは0.6モル%以下の範囲であることが望ましい。多官能成分が少量共重合されていることにより、シートを絞り成型する際のシートのドローダウンの程度がより小さくなる傾向がある。

【0014】また、本発明の効果を阻害しない範囲であれば、单官能成分が少量共重合されていてもよい。单官能成分としては、例えば、安息香酸、モノチル安息香酸、ベンゾイル安息香酸、ステアリン酸、ベンジルアルコール、ステアリルアルコール等を挙げることができる。これら单官能成分は、必須成分として用いる必要はないが、使用する場合には、得られるシートを構成する全モノマー単位成分に対して、通常0.005～1.0モル%、好ましくは0.01～0.75モル%の範囲である。单官能成分が共重合されていることにより、シート化時の熱安定性が向上する傾向がある。

【0015】原料ポリエステルの極限粘度は、本発明のシートの極限粘度と同等以上であればよいが、シート化時の粘度低下を考慮して、好ましくは5～10%高い極限粘度の原料を用いる。原料ポリエステルには、その製

造時に使用された触媒に由来するマンガン、マグネシウム、コバルト、亜鉛、アンチモン、ゲルマニウム、チタン等の金属元素や安定剤に由来するリン元素等、ポリマー骨格を構成する以外の元素が通常一種類以上含有されている。本発明の要旨を越えない限り、これら含有されている元素の種類や量には特に制限はないが、色調や熱安定性の点から、好ましくは重結合触媒としてアンチモンやゲルマニウムが用いられたポリエステルが使用される。

【0016】原料ポリエステルは、従来公知の方法に準じ、溶融重合により、ないしはそれに引き続く乾燥及び結晶化工程、ないしはさらにそれに引き続く固相重合により製造される。溶融重合法としては、例えば、ジカルボン酸とジオールを用いて直接エステル化反応を行った後、さらに昇温すると共に次第に減圧にして重結合反応させる方法や、ジカルボン酸のエステル誘導体ジオールを用いてエステル交換反応を行い、その後、得られた反応物をさらに重結合反応する方法等が挙げられる。

【0017】乾燥は、減圧下、窒素等の不活性ガス雰囲気下、或いは空気雰囲気下等で行うことができ、雰囲気の温度は、結晶性のポリエステルの場合は通常120～220℃であり、非晶性のポリエステルの場合はそのガラス転移温度以下である。乾燥を行うことにより、シート化時のポリエステルの熱分解を抑えることができるので、一層好ましい。なお、結晶性のポリエステルの場合には、乾燥と同時に結晶化も行うことができる。固相重合は、結晶性のポリエステルについて乾燥及び結晶化工程に引き続き減圧下や窒素等の不活性ガス雰囲気下等で行うことができ、雰囲気の温度は通常200～250℃である。固相重合を行うことにより、より高い極限粘度のポリエステルを得ることができる。

【0018】(シリコーン樹脂) 本発明の絞り成型用未配向多層ポリエステルシートに用いられる球状シリコーン樹脂は、平均粒子径が1～7μm、好ましくは1.5～6μm、より好ましくは2～5μmの球状シリコーン樹脂である。平均粒子径が1μm未満の場合には滑り性の付与が不十分であり、得られるシートからなる成型品の滑り性が悪く、好ましくない。平均粒子径が7μmを越える場合には、得られるシートからなる成型品の耐衝撃性が劣るため好ましくない。ここで、球状シリコーン樹脂とは、電子顕微鏡等で観察すると外周部が曲線で構成されているように見える、実質的に球状ないし稍円球状である固体状シリコーン樹脂微粒子を指し、不定形シリコーン樹脂やシリコーン樹脂オイル等は除外される。また、平均粒子径とは、該粒子を界面活性剤水溶液に分散させ、パーティクルアナライザーで容積分率を測定して換算した平均一次粒子径をいう。また、粒度は均一な方が好ましく、粒度分布の半値幅が3μm以下、好ましくは2μm以下が望ましい。

【0019】本発明のシートに用いる球状シリコーン樹

脂は、一般式(1)で示される基本構造のうちの一種以上が三次元網状にn個結合してなる構造体であり、一般式(1)においてx=1で表される構造が50モル%以上、好ましくは60モル%以上、さらに好ましくは70モル%以上であるのが望ましい。また、一般式(1)においてR=C₁で表される構造が50モル%以上、好ましくは60モル%以上、さらに好ましくは70モル%以上であるのが望ましい。さらに、構造体を構成する基本構造の数nは100以上、好ましくは1000以上であるのが望ましい。用いる球状シリコーン樹脂がこのような場合、本発明のシートの滑り性、透明性、耐衝撃性が優れるため、特に好ましい。

【0020】

【化3】

-(SiO_(2-x/2)R_x)- (1)

【0021】(式中、Rは炭素数1～4のアルキル基を表わし、xは1～3の整数を表わす)

【0022】(シート物性) 本発明の絞り成型用未配向多層ポリエステルシートの極限粘度は、シート全体として0.60d1/g以上、好ましくは0.63d1/g以上、さらに好ましくは0.65d1/g以上であることが望ましく、通常、0.90d1/g以下である。極限粘度がこの範囲である場合には、本発明のシートの成型性が優れ、また、その成型品の耐衝撃性が優れるため望ましい。なお、極限粘度の測定は、試料0.25gをフェノール/1,1,2,2-テトラクロロエタン(重量比=1/1)の混合溶媒25mlに溶解させ、30℃で行う。本発明の絞り成型用未配向多層ポリエステルシートのシートヘーズは、シートの厚さ方向で測定したヘーズ値が10%以下、好ましくは8%以下、より好ましくは6%以下、さらに好ましくは5%以下であることが望ましい。シートヘーズがこの範囲である場合は、シートを成型してなる成型品が透明性に優れるため好ましい。なお、シートヘーズの測定は、試料となるシートを5cm×5cm角に切り出し、直読ヘーズコンピューターにて行う。

【0023】(ポリエステルシートの製造方法) 本発明の絞り成型用未配向多層ポリエステルシートは、従来公知のポリエステルのシート化に用いられている、ダイが接続された押出キャスト成形機を用いて製造することができる。成形の手順としては、先ずコア層又はスキン層のいずれか一方を成形した後に他の層を押出ラミネートしてもよく、或いは、二台以上の押出機が併設されたシート成形機にて二種三層のシートとして両層を同時に成形(共押出)してもよい。さらには、それぞれのシートを個別に得た後、これらをそのまま、若しくは接着剤を介して加熱ラミネートすることもできる。これらの中、共押出することが、生産性、両層の接着性が優れるため望ましい。これら押出キャスト成形機の押出機としては、一軸又は二軸の押出機を挙げができるが、好

ましくは二軸押出機、より好ましくはペントポート付二軸押出機を用いることが望ましい。ペントポート付二軸押出機を用いた場合、未乾燥の原料をそのまま投入してシート化できるため生産性が良く、また、二種以上の原料を用いた場合や製造系内でリサイクルを行った場合の混練性が良いので、一層好ましい。

【0024】本発明の絞り成型用未配向多層ポリエステルシートを製造する場合には、コア層、スキン層とも、例えば、ギアポンプを経てTダイが接続された一軸又は二軸の押出機のホッパーに原料を供給して、押出機のシリンドラ内で溶融させてTダイからシート状に押し出し、それをキャスティングロールにより冷却することで製造できる。特に、二台以上の押出機が併設されたシート成形機にてシート化する場合には、Tダイ手前にフィードブロックを設け、その中でコア層の片面若しくは両面にスキン層を付着させて共押出することにより製造できる。

【0025】原料の投入方法は、任意の手法を用いてよく、例えば、メインホッパーより一括で投入する方法、一部をサイドフィーダより投入する方法等が挙げられる。両層の成形温度については通常、押出機のシリンドラ内の樹脂温度が250～330℃程度、スクリュー先端からダイス出口までの樹脂温度が240～320℃程度になるように、シリンドラ、配管、Tダイ等の温度調節を行えばよい。なお、樹脂温度の測定は、該領域に取り付けられた熱電対で行えばよい。ダイより押し出されたシートは、結晶化を進行させないように素早く冷却することが望ましく、通常、静電密着式又はタッチロール式のキャスティングロールにて冷却することが望ましい。この場合、キャスティングロールの表面温度は、通常20～70℃、好ましくは25～60℃に制御すればよい。

【0026】押出キャスト成形に用いる押出機は、シリンドラ部に一個以上、好ましくは二個以上のペントポートを有していることが望ましい。ペントポートがない押出機を用いる場合には、シリンドラ内の原料ポリエステルの加水分解を防止するため、原料ポリエステルを乾燥処理して、含水率を通常0.01重量%以下、好ましくは0.005重量%以下にしてからホッパーに供給する。これに対し、ペントポートを有する押出機を用いる場合には、そこからシリンドラ内を減圧してシリンドラ内で原料ポリエステルの乾燥が行えるため、原料を乾燥せずに供給してもよい。原料ポリエステルに含まれているアセトアルデヒド等の揮発性不純物をシリンドラ内で低減させることもできるので、一層好ましい。通常ペントポートは、200mmHg以下、好ましくは100mmHg以下、さらに好ましくは50mmHg以下、特に好ましくは10mmHg以下の減圧系に接続して用いる。また、ペントポートを用いる場合は二軸押出機を用いるのが、揮発性不純物を低減する際の効率がよく、望まし

い。この際、二軸押出機のスクリューは噛み合い型、非噛み合い型、不完全噛み合い型のいずれでもよい。本発明の多層ポリエステルシートは、通常、キャスティングロールを経た後にトリミングカッターでシート両端を切除した後、ロール状に巻きとるか若しくはパネル状に切断して最終的に得られる。切除されたシート両端部は本発明のシートの原料の一部として、好ましくはコア層の原料の一部としてリサイクルしてもよい。リサイクルする際には、通常、粉碎機等で粉碎した後に用いることが望ましい。

【0027】球状シリコーン樹脂と原料ポリエステルとの混合方法は特に限定されないが、球状シリコーン樹脂を本発明で使用する熱可塑性樹脂中に高濃度に分散させたマスターバッチを用いて混合する方法が好ましい。該マスターバッチ中の球状シリコーン樹脂の濃度は特に限定されないが、分散性、練り込み安定性、生産効率等から、1～50重量%の濃度が好ましい。本発明の実質的に絞り成型用未配向多層ポリエステルシートには他の添加剤を含有することができる。例えば、シート自体或いはシートをさらに成型した成型品としての美観、耐候性、易滑性、帯電防止性等を得るために、蛍光剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、耐ブロッキング剤、難燃化剤、着色剤等を添加或いは塗布することができる。添加或いは塗布方法としては、通常公知の方法が使用でき、例えば、添加剤を高濃度に分散させたマスターバッチを用いたり、溶剤に溶解又は分散させて塗布する方法が挙げられる。さらには、表面の傷入り防止や、帯電防止等を目的とした各種の表面処理、及び保護シートの被覆等を行っても差し支えない。

【0028】(2) 成型品

(成型法) 次に、本発明の絞り成型用未配向多層ポリエステルシートの成型方法と、得られる成型品の用途について説明する。本発明の多層シートは、絞り成型、ヒートシール等を行った後に、必要に応じて蓋材等をヒートシールして用いることができる。本発明の多層シートを絞り成型する場合の絞り率には特に限定はないが、絞り率を0.6～2.0、好ましくは0.65～1.8、さらに好ましくは0.7～1.7とするのが望ましい。絞り率がこの範囲である場合には、本発明のシートからなる成型品の滑り性の発現効果が大きく、特に好ましい。ここで、絞り率とは、成型品の高さ(d)を口部の短辺(円形の場合は直径)(r¹)で除した値である。

【0029】

$$【数1】\text{絞り率} = d / r^1 \quad (2)$$

【0030】絞り成型の方法としては、従来ポリエステル製シートの絞り成型法として知られているいずれの方法を用いてもよい。例えば、真空成型、圧空成型、スナップバック成型、レバースドロー成型、エアースリップ成型、プラグアシスト成型、及びこれらを組み合わせた加工方法等が挙げられるが、好ましくは深絞りが可能な

点で、プラグアシスト成型を併用することが望ましい。絞り成型時のシート温度は、一般にできる限り厚さ方向の温度ムラが少なくなるようにするのが望ましく、これら絞り成型を行うときのシートの加熱温度は通常、シートのガラス転移温度以上200°C以下、好ましくはシートのガラス転移温度+20°C以上190°C以下であるのが望ましい。シートの加熱温度がこの範囲にあるときには、シートから成型品を成型する際の成型性がよく、一層好ましい。

【0031】(用途) 本発明の絞り成型用未配向多層ポリエステルシートからなる成型品の用途としては、一般的の包装材料、例えば、食品や飲料を包装するためのトレー、カップ及びその蓋、電子部品等を包装するための工業用トレー、歯ブラシ、ヘッドフォン、贈答品等を包装するためのブリスター・パッケージ等が挙げられる。特に、本発明のシートからなる成型品はシリコーンオイルを塗布することなしに十分な滑り性が得られるため、蓋材をヒートシールする密封容器用として適している。また、原料ポリエステルとしてナフタレンジカルボン酸等を共重合した耐熱性に優れるポリエステルを用いた場合、本発明のシートからなる成型品の耐熱性が優れるため、清涼飲料、酒、ゼリー、ジャム等の、ホットフィルやボイル殺菌処理を行う食品容器用として使用することもできる。

【0032】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げて、さらに詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例により限定されるものではない。なお、実施例における種々の物性の測定・評価方法、用いた原料は、それぞれ以下の通りである。シートの作製は、各原料をブレンド後、コア層は1mmHgの減圧系に接続された三箇所のペントポートを持つ40mmφ二軸押出機に供給し、スキン層は1mmHgの減圧系に接続された二箇所のペントポートを持つ30mmφ二軸押出機に供給し、両者をTダイから共押出し、キャスティングロール上で急冷することにより行った。キャスティングロールの温度は40°Cとした。なお、原料粒子は、表1のP-1に対して1~20重量%のマスターバッチを作製して、シート化時にドライブレンドで添加した。成型品の作製は、プラグアシスト真空成型法にて、成型時のシート温度130°Cで行った。成型品の形状は、口径6.2mm、深さ8.2mm、絞り率1/3、勾配5度、容量180ccの容器とした。

【0033】(1) 極限粘度の測定法

試料となるシート0.25gをフェノール/1,1,2,2-テトラクロロエタン(重量比=1/1)の混合溶媒25mlに110°Cで溶解させた後、30°Cまで冷却し、中央理化製2CH型全自動溶液粘度計(DJ504)にて行った。

【0034】(2) シートヘーズの測定法

JIS K-7105に準拠して、試料となるシートを5cm×5cm角に切り出し、スガ試験機社製HGM-2DP型直読ヘーズコンピューターにて行った。

【0035】(3) 滑り性試験

成型品を五個重ね合わせ、その上部に1kgの重りを乗せて10分間放置した。重りを取り除いた後、最上部の成型品のフランジ部を掴んで静かに持ち上げ、それ以下の成型品が同時に持ち上がりてくるかどうか(スタッキングするかどうか)で、滑り性を評価した。同時に持ち上がりてくる個数が多いほどスタッキングが激しく、好ましくない方向である。

【0036】(4) 耐衝撃性試験

成型品に100ccの水を充填して5°Cの冷蔵庫で1昼夜保存後、落下試験を実施した。落下試験は、冷蔵庫から取り出した後速やかに、1mの高さからコンクリートの床上に、底面が下向きとなる方向で自然落下させ、成型品の破損の有無を観察した。落下試験は各サンプルn=10で実施し、破損した数が多いほど耐衝撃性に劣り、好ましくない方向である。

【0037】(原料) 本発明に用いた原料を表1及び2に示す。

【0038】実施例1~7、比較例1~7

表1及び2に示す原料を表3に示すように配合して、二種三層のポリエステルシートを作製した。このシートの極限粘度、シートヘーズの測定結果、このシートからなる成型品の滑り性、耐衝撃性の試験結果を、それぞれ表4に示す。実施例1~7記載のシートからなる成型品は、いずれも滑り性、耐衝撃性に優れたシートであった。但し、実施例7はややヘーズが高く、透明性に劣る面がある。比較例1、3、5記載のシートからなる成型品は滑り性に劣り、成型品がスタッキングしやすい問題があった。比較例2~4、6、7記載のシートからなる成型品は耐衝撃性に劣り、落下により成型品が割れやすい問題があった。また、比較例6、7はヘーズが高く、透明性に劣る面がある。

【0039】

【発明の効果】本発明のポリエステルシートからなる絞り成型品は、透明性、耐衝撃性が損なわれることなしに滑り性が改良されており、各種包装材料用として好適である。この特性は、シートにシリコーンオイルを塗布することなしに成型品に十分な滑り性を付与できるため、特に、蓋材等をヒートシールする密封容器用として適している。

【0040】

【表1】表1. 原料ポリエステル

- P-1: 三菱化学製PETレジンGS400(ホモ、IV=0.71)
- P-2: 三菱化学製PETレジンGC500(ホモ、IV=0.77)
- P-3: 三菱化学製PETレジンNS202(NDCA)

共重合、IV=0.70)

註) NDCA: ナフタレンジカルボン酸

【0041】

【表2】表2. 原料粒子

R-1: 東芝シリコーン製シリコーン樹脂トスパール1
0.5 (球状、平均粒子径0.5 μm)
R-2: 東芝シリコーン製シリコーン樹脂トスパール1
2.0 (球状、平均粒子径2.0 μm)
R-3: 東芝シリコーン製シリコーン樹脂トスパール1

表3. 原料配合

| | スキン層 粒子種・量 | | | コア層 粒子種・量 | | 全厚 (mm) | スキン層比 (%) |
|------|---------------|-----|--------|--------------|--------|------------|--------------|
| | P-1 | R-2 | 0.1% | P-1 | 不使用 | | |
| 実施例1 | P-1 | R-2 | 0.1% | P-1 | 不使用 | 0.6 | 20 |
| 実施例2 | P-1 | R-3 | 0.1% | P-1 | 不使用 | 0.6 | 20 |
| 実施例3 | P-2 | R-3 | 0.1% | P-2 | 不使用 | 0.6 | 20 |
| 実施例4 | P-3 | R-3 | 0.1% | P-3 | 不使用 | 0.6 | 20 |
| 実施例5 | P-1 | R-3 | 0.02% | P-1 | 不使用 | 0.6 | 20 |
| 実施例6 | P-1 | R-3 | 0.02% | P-1 | 不使用 | 0.6 | 30 |
| 実施例7 | P-1 | R-3 | 4.0% | P-1 | 不使用 | 0.6 | 6 |
| 比較例1 | P-1 | R-1 | 0.1% | P-1 | 不使用 | 0.6 | 20 |
| 比較例2 | P-1 | R-4 | 0.1% | P-1 | 不使用 | 0.6 | 20 |
| 比較例3 | P-1 | R-5 | 0.1% | P-1 | 不使用 | 0.6 | 20 |
| 比較例4 | P-1 | R-6 | 0.1% | P-1 | 不使用 | 0.6 | 20 |
| 比較例5 | P-1 | R-3 | 0.005% | P-1 | 不使用 | 0.6 | 20 |
| 比較例6 | P-1 | R-3 | 6.0% | P-1 | 不使用 | 0.6 | 10 |
| 比較例7 | P-1 | R-3 | 0.1% | P-1 | R-3 4% | 0.6 | 10 |

【0043】

表4. 測定・試験結果

| | 極限粘度 (dl/g) | シートヘーズ (%) | 滑り性 | 耐衝撃性 |
|------|----------------|---------------|----------|------|
| | | | スタッキング個数 | 破損個数 |
| 実施例1 | 0.66 | 7.3 | なし | なし |
| 実施例2 | 0.66 | 6.2 | なし | なし |
| 実施例3 | 0.71 | 6.5 | なし | なし |
| 実施例4 | 0.66 | 5.9 | なし | なし |
| 実施例5 | 0.67 | 2.4 | なし | なし |
| 実施例6 | 0.67 | 3.6 | なし | なし |
| 実施例7 | 0.65 | 12.5 | なし | なし |
| 比較例1 | 0.66 | 9.7 | 3 | なし |
| 比較例2 | 0.66 | 4.1 | なし | 1 |
| 比較例3 | 0.66 | 4.3 | 1 | 3 |
| 比較例4 | 0.66 | 4.2 | なし | 2 |
| 比較例5 | 0.67 | 2.2 | 3 | なし |
| 比較例6 | 0.65 | 25.6 | なし | 5 |
| 比較例7 | 0.65 | 86.1 | なし | 4 |

4.5 (球状、平均粒子径4.5 μm)

R-4: 東芝シリコーン製シリコーン樹脂トスパール3

1.20 (球状、平均粒子径1.2.0 μm)

R-5: 堺化学製硫酸バリウムB MH-D (不定形、平均粒子径3.5 μm)

R-6: 丸尾カルシウム製炭酸カルシウムスーパーSS
S (方状、平均粒子径4.5 μm)

【0042】

【表3】

【表4】